

Electrolyte for lithium ion battery

Patent Number: DE19839244
Publication date: 1999-03-18
Inventor(s): CHO HUN-GOO (KR)
Applicant(s): SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD (KR)
Requested Patent: ☐ DE19839244
Application Number: DE19981039244 19980828
Priority Number(s): KR19970044399 19970830; KR19980018306 19980521
IPC Classification: H01M10/36
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

A surfactant is added in amounts of 0.01-5 wt % to an electrolyte for a lithium ion battery comprising a lithium salt dissolved in an organic solvent mixture. An Independent claim is also included for a lithium ion battery containing the above electrolyte, especially a battery containing a positive electrode made of a lithium composite oxide, a negative electrode of carbon material, and a surfactant-modified electrolyte as above.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 198 39 244 A 1

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 M 10/36

②① Aktenzeichen: 198 39 244.3
②② Anmeldetag: 28. 8. 98
④③ Offenlegungstag: 18. 3. 99

DE 198 39 244 A 1

③⑩ Unionspriorität:

97-44399 30. 08. 97 KR
98-18306 21. 05. 98 KR

⑦① Anmelder:

Samsung Display Devices Co., Ltd., Suwon,
Kyungki, KR

⑦④ Vertreter:

Wilhelms, Kilian & Partner, 81541 München

⑦② Erfinder:

Cho, Hun-goo, Seoul/Soul, KR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Elektrolyt für eine Lithium(ion)batterie und eine Lithiumionbatterie mit diesem Elektrolyten

⑤⑦ Elektrolyt für eine Lithium(ion)batterie, enthaltend eine organische Lösungsmittelmischung, ein in dieser gelöstes Lithiummetallsalz und ein oberflächenaktives Mittel in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der organischen Lösungsmittelmischung und Lithiummetallsalz, sowie eine Lithium(ion)batterie, bei der dieser Elektrolyt verwendet wird, wobei durch Verwendung des Elektrolyt ein dichter und gleichförmiger fester Elektrolytinterface(SIM)film auf der Oberfläche einer negativen Elektrode aus karbonischem Material gebildet wird, so daß Nebenreaktionen wie die Zersetzung des Elektrolyten unterdrückt wird, wobei die irreversible Kapazität der Batterie vermindert und die zyklischen Charakteristika und Lebensdauer einer solchen Lithium(ion)batterie verbessert werden.

DE 198 39 244 A 1

DE 198 39 244 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Lithium(ion)batterie und insbesondere einen Elektrolyt für eine Lithium(ion)batterie, der bei der Umsetzung mit aktiven Material für negative Elektroden nicht leicht zersetzt, wird und eine Lithium(ion)batterie, in der dieser Elektrolyt verwendet wird.

Mit zunehmender Verbreitung tragbarer elektronischer Produkte wie Camcorder, Lap-Tops und tragbarer Telefone (Handys) haben sich die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Batterien als Energiequellen dieser Geräte erhöht. Besonderes Interesse richtet sich hierbei auf Lithium(ion)batterien, die für geeignet erachtet werden, diesen Anforderungen zu entsprechen.

Eine Lithium(ion)batterie weist eine positive und eine negative Elektrode auf, wobei diese jeweils aus Materialien hergestellt sind, die Eintritt und Austritt von Lithiumionen erlauben, und einen organischen Elektrolyten oder Polymeren/Elektrolyt, in dem Lithiumionen bewegbar zwischen positive Elektrode und negative Elektrode eingebracht werden können. Hierbei wird die elektrische Energie durch Oxidations- und Reduktionsreaktionen erzeugt, wenn die Lithiumionen in die (aus den) positiven Elektroden bzw. negativen Elektroden eingebracht (ausgebracht) werden.

Als positive Elektrode einer Lithium(ion)batterie wird ein Compositoxid eines Übergangsmetalls und Lithium wie Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2), Lithiumnickeloxid (LiNiO_2) und Lithiummanganoxid (LiMnO_2) verwendet, das ein höheres elektrisches Potential gegenüber einer aus Li/Li^+ Elektrode von etwa 3 bis 4,5 Volt aufweist und die Ein-/Ausbringung von Lithiumionen erlaubt.

Die negative Elektrode wird aus Lithiummetall oder einer Lithiumlegierung gebildet, die in der Lage ist, Lithiumionen aufzunehmen oder zu liefern, ohne die Struktur und/oder elektrische Charakteristika zu ändern, oder einem karbonischem Material mit gleichem chemischen Potential wie das Lithiummetall während Ein-/Austritt der Lithiumionen. Im besonderen kann das karbonische Material, das als aktives negatives Elektrodenmaterial verwendet wird, entweder ein kristallines karbonisches Material oder ein amorphes karbonisches Material bezüglich der kristallinen Struktur sein. Beispielsweise ist Graphit ein kristallines karbonisches Material, und weicher Kohlenstoff, der thermisch aus Teer bei 1.000°C erhalten wird, und harter Kohlenstoff, der bei Verkohlen von polymerem Harz erhalten wird, sind amorphe karbonische Materialien.

Das kristalline karbonische Material hat während des Ladungs-/Entladungsprozesses gute Reversibilität. Seine Ladungskapazität ist jedoch geringer. Andererseits hat amorphes karbonisches Material während des Ladungs-/Entladungsprozesses schlechtere Reversibilität bei höherer Kapazität als der des kristallinen karbonischen Materials. So werden im Fall von amorphen karbonischem Material nur 70 bis 80% (irreversible Kapazität von 20 bis 30%) von Lithiumionen, die in eine Kohlenstoffgitter während des anfänglichen Ladungsprozesses eingebracht werden, im nächsten Ladungsprozeß verwendet. Im Fall des kristallinen karbonischen Materials ist die irreversible Kapazität jedoch 10 bis 15%.

Die irreversible Kapazität ist in Abhängigkeit von der Struktur des als aktives Material der negativen Elektrode verwendeten Materials, des Grades der Reduktion des Elektrolyten und der Struktur des festen Elektrolytintervallfilms (SEI), das auf der Oberfläche der negativen Elektrode gebildet wird, verschieden.

Das heißt, daß, wenn der SEI-Film auf der Oberfläche der negativen Elektrode nicht gleichförmig ist, fließen Elektronen des aktiven Materials der negativen Elektrode aktiv aus/über den Film, wobei sie den Elektrolyten reduzieren und dabei zersetzen. Wenn der Elektrolyt zersetzt ist, wird das Einwandern/Auswandern von Lithiumionen in/aus dem Kohlenstoffgitter inhibiert, wodurch die irreversible Kapazität des aktiven Materials der negativen Elektrode erhöht wird.

Wird die irreversible Kapazität entsprechend erhöht, werden Kapazität und Lebensdauer der Batterie vermindert; entsprechend schwierig ist die Herstellung einer Batterie, die eine ausreichend große Kapazität bei geringstmöglichem Gewicht zur Verfügung stellt.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Elektrolyten für eine Lithium(ion)batterie zur Verfügung zu stellen, der der Zersetzung durch Bildung eines gleichförmigen und dichten festen Elektrolytinterface(SEI)films auf der Oberfläche einer negativen Elektrode widersteht.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Lithium(ion)batterie zur Verfügung zu stellen, deren Lebensdauer verlängert ist, indem die Zersetzungsreaktion eines Elektrolyten, verursacht durch ein karbonisches Material, das als aktives Material der negativen Elektrode verwendet wird, zu vermindert wird, um die irreversible Kapazität der Batterie zu erhöhen.

Um die erste Teilaufgabe zu erfüllen, wird ein Elektrolyt für eine Lithium(ion)batterie zur Verfügung gestellt, die eine organische Lösungsmittelmischung, Lithiummetallsalz, das in dieser Lösungsmittelmischung gelöst ist, und ein oberflächenaktives Mittel in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der organischen Lösungsmittelmischung und Lithiummetallsalz, enthält.

Zur Lösung der zweiten Teilaufgabe wird eine Lithium(ion)batterie zur Verfügung gestellt, die enthält: eine positive Elektrode, gebildet aus einem Lithiumcompositoxid; eine negative Elektrode, gebildet aus einem karbonischem Material; und einen Elektrolyt, der eine organische Lösungsmittelmischung, darin gelöstes Lithiummetallsalz und ein oberflächenaktives Mittel in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Lösungsmittelmischung und Lithiummetallsalz, enthält.

In dem erfindungsgemäßen Elektrolyten für eine Lithium(ion)batterie kann als oberflächenaktives Mittel eine Harnstoff- oder Thioharnstoffverbindung oder ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel oder eines der oberflächenaktiven Mittel Polyethylenglycoldimethylether und/oder Siliziumpolyphosphorylenoxid (SiPPO) verwendet werden.

Hierbei beträgt der Gehalt an oberflächenaktiven Mitteln 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Lösungsmittelmischung und Lithiummetallsalz, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%. Ist der Gehalt an oberflächenaktivem Mittel geringer als 0,01 Gew.-%, wird die Wirkung des oberflächenaktiven Mittels vernachlässigbar, und der auf dem aktiven Material der negativen Elektrode gebildete SEI-Film ist noch nicht gleichförmig. Liegt andererseits der Gehalt an oberflächenaktivem Mittel über 5 Gew.-%, wird der SEI-Film überaus dick, wodurch die Ionenleitfähigkeit vermindert wird.

Darüber hinaus enthält die organische Lösungsmittelmischung bevorzugt ein Lösungsmittel mit hoher dielektrischer

DE 198 39 244 A 1

Konstante und ein Lösungsmittel mit niedriger Viskosität, um hohe elektrische Leitfähigkeit zu bewahren. Das Lösungsmittel mit hoher dielektrischer Konstante kann beispielsweise Ethylenkarbonat, Propylenkarbonat und/oder Gammabutyrolakton sein, während das niederviskose Lösungsmittel Dimethylkarbonat, Diethylkarbonat und/oder Dimethoxyethan sein kann.

Das Lithiummetallsalz, das in einer solchen organischen Lösungsmittelmischung gelöst sein kann, kann LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiBF_4 und/oder LiClO_4 sein; die Konzentration des Lithiummetallsalzes beträgt vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Mol.

In der erfindungsgemäßen Lithium(ion)batterie wird bevorzugt ein amorphes karbonisches Material mit geringerer irreversibler Kapazität als der des Materials der negativen Elektrode verwendet. Ein solches amorphes karbonisches Material kann ein weicher Kohlenstoff sein, der durch thermische Behandlung eines Vorprodukts wie Pech oder Teer bei 1.000°C erhältlich ist, oder ein harter Kohlenstoff, der durch Karbonisieren eines Polymerharzes erhältlich ist. Das Vorprodukt des weichen Kohlenstoff kann ein Erdölpech oder Teer, Koalteer oder Petroleumöl mit niedrigerem Molekulargewicht sein; das Vorprodukt für den harten Kohlenstoff kann ein Polymerharz wie ein Polyamidharz, Furanharz, Phenolharz, Polyvinylalkoholharz, Celluloseharz, Epoxyharz und/oder Polystyrolharz sein.

Das Grundprinzip der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein oberflächenaktives Mittel einer Elektrolytlösung zuzusetzen, um einen festen Elektrolytinterface(SEI)film zu verbessern, der als Nebenreaktion während des Ladens gebildet wird. Das bedeutet, daß der gebildete SEI-Film gleichförmig und dicht genug ist, um den Fluß von Elektronen aus dem aktiven negativen Elektrodenmaterial zu verhindern; er besitzt eine hohe Ionenleitfähigkeit bezüglich Lithiumionen, so daß die Reduktion des Elektrolyten vermindert ist und die Lithiumionen reversibel über den Film aufgenommen oder abgegeben werden. Entsprechend wird die Reversibilität der Batterie erhöht, wobei die zyklischen Charakteristika und die Lebensdauer der Batterie erhöht werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen bevorzugter Ausführungsformen und Vergleichsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Lithiummanganoxid (LiMn_2O_4) als aktives Material für eine positive Elektrode wurde 12 Stunden unter Vakuum bei 130°C zur vollständigen Entfernung von Wasser getrocknet und mit Acetylenkohlenstoff und Polytetrafluorethylen in N-Methylprolidon zur Bildung des aktiven Materials für eine positive Elektrode gelöst. Dann wurde das aktive Material der positiven Elektrode auf Aluminiumfolie auf eine Dicke von 150 µm aufgetragen, in einem Ofen 5 Stunden lang getrocknet, komprimiert und zur einer positiven Elektrode geformt.

Dann wurde ein Kohleteer, aus dem die Verunreinigungen entfernt worden waren, zu einem Vorprodukt vernetzt, das dann auf 1.000°C unter Bildung des aktiven Materials einer negativen Elektrode in Pulverform erhitzt wurde. Das erhaltende Pulver wurde zur Herstellung einer negativen Elektrode verwendet.

Dann wurde ein nichtwäßriger organischer Elektrolyt hergestellt, dem 0,5 g eines Thioharnstoffs zur einer 1 mol Lösung (100 g) zugegeben, die durch Lösen von LiPF_4 in einer Lösungsmittelmischung hergestellt wurde, wobei Ethylenkarbonat und Dimethylkarbonat in einem Volumenverhältnis von 2 : 1 vermischt wurden.

Unter Verwendung der oben beschriebenen positiven Elektrode, negativen Elektrode und des Elektrolyten wurde eine Lithium(ion)batterie hergestellt; deren anfängliche Ladungskapazität, anfängliche Entladungskapazität, Batterieeffizienz und Entladungskapazität wurden nach 50 Zyklen gemessen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel 2

Es wurden eine positive Elektrode, eine negative Elektrode und ein Elektrolyt sowie eine Lithium(ion)batterie gemäß Beispiel 1 mit dem Unterschied hergestellt, daß 1 g Thioharnstoff zur Bildung des Elektrolyten zugesetzt wurde. Die anfängliche Ladungskapazität, anfängliche Entladungskapazität, Batterieeffizienz und Entladungskapazität nach 50 Zyklen wurden gemessen; die Ergebnisse werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel 3

Gemäß Beispiel 1 wurde eine Lithium(ion)batterie mit dem Unterschied hergestellt, daß der Elektrolyt durch Zugabe von 0,3 Polyethylenglykoldimethylether anstelle von Thioharnstoff hergestellt wurde. Die anfängliche Ladungskapazität der Batterie, die anfängliche Entladungskapazität, die Batterieeffizienz und die Entladungskapazität nach 50 Zyklen wurden gemessen; die Ergebnisse werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

Vergleichsbeispiel

Es wurde eine Lithium(ion)batterie gemäß Beispiel 1 mit dem Unterschied hergestellt, daß bei der Herstellung des Elektrolyten kein Thioharnstoff verwendet wurde.

DE 198 39 244 A 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Ver- gleichs- Beispiel
anfängliche Ladungskapazität (mAh/g)	432	441	435	437
anfängliche Entladungskapazi- tät (mAh/g)	316	340	361	306
Batterie- effizienz (%)	73	77	83	70
Entladungskapazi- tät nach 50 Zy- klen (mAh/g)	278.1	906	337	244.8

Aus den Ergebnissen ergibt sich, daß die erfindungsgemäßen Batterien (Beispiele 1, 2 und 3), die durch Verwendung von Elektrolyten erhalten werden, denen geringe Mengen an oberflächenaktive Mittel zugesetzt wurden, höhere Wirksamkeit als die Lithium(ion)batterie aufweisen, die erhalten werden, wenn Elektrolyte ohne oberflächenaktive Mittel (Vergleichsbeispiel 1) verwendet werden. Darüber hinaus weisen die Lithium(ion)batterien gemäß Erfindung hohe Entladungskapazität selbst nach 50 Zyklen auf, so daß deren Lebensdauer erhöht ist.

Bei der Lithium(ion)batterie gemäß Erfindung wurden die Nebenreaktionen wie Zersetzung des Elektrolyten durch Verwendung des Elektrolyten mit oberflächenaktivem Mittel unterdrückt. Als Ergebnis ist die Lösung des Problems hoher irreversibler Kapazität, die als Defekt bei Lithium(ion)batterien mit negativer Elektrode aus karbonischem Material, insbesondere amorphem karbonischem Material erheblich verbessert, wobei gleichzeitig Ladungs-/Entladungscharakteristika und Lebensdauer der Batterie verbessert werden.

Patentansprüche

1. Elektrolyt für eine Lithium(ion)batterie, enthaltend eine organische Lösungsmittelmischung, ein in der Mischung gelöstes Lithiummetallsalz und ein oberflächenaktives Mittel in Mengen in 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Lösungsmittelmischung und Lithiummetallsalz.
2. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Lösungsmittelmischung ein Lösungsmittel mit hoher dielektrischer Konstanten und ein Lösungsmittel niedriger Viskosität enthält.
3. Elektrolyt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel hoher dielektrischer Konstanten Ethylenkarbonat, Propylenkarbonat und/oder Gammabutyrolakton ist.
4. Elektrolyt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel niedriger Viskosität Dimethylkarbonat, Diethylkarbonat und/oder Dimethoxyethan ist.
5. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lithiummetallsalz LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiBF_4 und/oder LiClO_4 ist.
6. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Lithiummetallsalzes 0,5 bis 1,5 mol beträgt.
7. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel eine Harnstoff- oder eine Thioharnstoffverbindung ist.
8. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel eines der nichtionischen-oberflächenaktiven Mittel Polyethylenglykoldimethylether und/oder Siliziumpolyparaphenylenoxid (SiPPO) ist.
9. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an oberflächenaktivem Mittel, bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Lösungsmittelmischung und Lithiummetallsalz, 0,05 bis 3 Gew.-% beträgt.
10. Lithium(ion)batterie enthaltend einen der Elektrolyte gemäß Anspruch 1 bis 9.
11. Lithium(ion)batterie enthaltend:
eine positive Elektrode, gebildet aus einem Lithiumkompositoxid;
eine negative Elektrode, gebildet aus karbonischem Material; und
einen Elektrolyten mit Gehalt an einer organischen Lösungsmittelmischung, Lithiummetallsalz, gelöst in dieser Lösungsmittelmischung, und ein oberflächenaktives Mittel in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Lösungsmittelmischung und Lithiummetallsalz.
12. Lithium(ion)batterie nach Anspruch 11, wobei das karbonische Material ein amorphes karbonisches Material ist.
13. Lithium(ion)batterie nach Anspruch 11, wobei die organische Lösungsmittelmischung ein Lösungsmittel mit

DE 198 39 244 A 1

hoher dielektrischer Konstanten und ein Lösungsmittel niederer Viskosität enthält.

14. Lithium(ion)batterie nach Anspruch 13, wobei das Lösungsmittel hoher dielektrischer Konstante Ethylenkarbonat, Propylenkarbonat und/oder Gammabutyrolakton ist.

15. Lithium(ion)batterie nach Anspruch 13, wobei das Lösungsmittel niederer Viskosität Dimethylkarbonat, Dimethylkarbonat und/oder Dimethoxyethan ist. 5

16. Lithium(ion)batterie nach Anspruch 11, wobei das Lithiummetallsalz LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiBF_4 und/oder LiClO_4 ist.

17. Lithium(ion)batterie nach Anspruch 11, wobei die Konzentration der Lithiummetallsalzes in dem Elektrolyten 0,5 bis 1,5 mol beträgt.

18. Lithium(ion)batterie nach Anspruch 11, wobei das oberflächenaktive Mittel eine Harnstoff- und/oder Thioharnstoffverbindung ist. 10

19. Lithium(ion)batterie nach Anspruch 11, wobei das oberflächenaktive Mittel eines der nichtionischen oberflächenaktiven Mittel Polyethylenglykoldimethylether und/oder Silizimpolyparaphenylenoxid (SiPPO) ist.

20. Lithium(ion)batterie nach Anspruch 11, wobei der Gehalt an oberflächenaktive Mittel, bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Lösungsmittelmischung und Lithiummetallsalz, 0,05 bis 3 Gew.-% beträgt. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -